

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06322258 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 11 . 94**

(51) Int. Cl

C08L 71/12

C08L 71/12

C08K 5/17

//(C08L 71/12 , C08L 67:00)

(21) Application number: **05110267**

(22) Date of filing: **12 . 05 . 93**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **FURUTA MOTONOB
YAMAGUCHI TOUZOU**

(54) **THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin compsn. which has good moldability, esp. good moldability into a thin-walled product, and is excellent in heat resistance, mechanical properties, esp. weld strength, and dimensional stability.

CONSTITUTION: 75-99.5wt.% modified polyphenylene ether obtd. by reacting polyphenylene ether with a prim. amine and/or a sec. amine is compounded with 25-0.5wt.% liq. crystal polyester, giving the thermoplastic resin compsn.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322258

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 71/12

識別記号 庁内整理番号
L Q P
L Q M

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 5/17
// (C 0 8 L 71/12
67:00)

8933-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-110267

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22)出願日 平成5年(1993)5月12日

(72)発明者 古田 元信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】成形加工性、薄肉成形加工性が良好で、さらに耐熱性、機械的物性、特にウェルド強度、寸法安定性の優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) (1) ポリフェニレンエーテルと (2) 第1級アミンおよび/または第2級アミンとが反応してなる変性ポリフェニレンエーテル、および (B) 液晶ポリエステルからなり、成分 (A) が 7.5 重量%を超える9.5 重量%以下であり、成分 (B) が 2.5 重量%未満0.5 重量%以上である熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (1) ポリフェニレンエーテルと
 (2) 第1級アミンおよび/または第2級アミンとが反応してなる変性ポリフェニレンエーテル、および(B) 液晶ポリエステルからなり、成分(A)が75重量%を超える99.5重量%以下であり、成分(B)が25重量%未満0.5重量%以上である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) (1) ポリフェニレンエーテルと
 (2) 第1級アミンおよび/または第2級アミンと、
 (3) アミノ基を有するおよび/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体以外のスチレン系単量体とが反応してなる変性ポリフェニレンエーテル、および(B) 液晶ポリエステルからなり、成分(A)が75重量%を超える99.5重量%以下であり、成分(B)が25重量%未満0.5重量%以上である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 第1級アミンが炭素-炭素二重結合または三重結合を有することを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 第2級アミンが炭素-炭素二重結合または三重結合を有することを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 第1級アミンおよび/または第2級アミンが、アミノ基を有するスチレン系単量体および/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、射出成形や押出成形などにより、成形品などに利用できる新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電気的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その溶融粘度が高いために成形加工性が非常に悪い、また耐薬品性が悪い、耐熱衝撃性が低い、薄肉成形ができない等の欠点を有している。

【0003】 ポリフェニレンエーテルの成形加工性を改良する試みとしては、ポリフェニレンエーテルにポリスチレンを配合する方法が知られている。ただし、この方法ではポリフェニレンエーテルの成形加工性は改良されるが、ポリフェニレンエーテルの耐熱性が低下するという問題が生じる。

【0004】 一方、液晶ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような結晶性ポリエステルと異なり、分子が剛直なため溶融状態でも絡み合いを起こさず、液晶状態を有するポリドメインを形成し、低剪断により分子鎖が流れ方向に著しく配向する挙動を示し、一般に溶融型液晶（サーモトロビ

ック液晶）ポリマーと呼ばれている。この特異的な挙動のため、溶融流動性が極めて優れ、0.2~0.5mm程度の薄肉成形品を容易に得ることができ、しかもこの成形品は高強度、高剛性を示すという長所を有している。しかし、異方性が極めて大きくそのため成形品の寸法安定性が悪く、ウェルド強度が著しく低いという欠点がある。さらに、成形加工温度が高いため用途が限られていた。また、液晶ポリエステルは一般に高価であることも問題であった。

【0005】 ポリフェニレンエーテルの有する優れた寸法安定性、機械的性質、耐熱性、および低価格である点などと液晶ポリエステルの有する優れた成形加工性、薄肉物性、耐熱性、機械的性質など、各々の樹脂の特徴を生かした樹脂組成物は強く市場から要望されていた。

【0006】 例えば、特公平3-45107号公報には、ポリフェニレンエーテルなどの重合体に液晶ポリエステルを配合し、該重合体の溶融粘度を減少することによりその成形加工性を改良した記載がみられる。また、特開平2-97555号公報には、ハンダ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリーレンオキサイドを配合した記載がみられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般に成形加工性が極端に悪いポリフェニレンエーテルに液晶ポリエステルなどを配合してなる組成物は、成形性に大きな向上が認められないか、組成物の成形加工性は向上しても、薄肉成形品の成形には至っていないかった。また、成形温度の高い液晶ポリエステルを配合しているため成形温度が高くなり、成形加工の際に配合樹脂の熱分解のために成形品の外観不良が生じるという問題があつた。さらに、該組成物の機械的物性、耐熱性等が不十分という問題点があつた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、次に記す発明からなる。

(1) (A) (1) ポリフェニレンエーテルと(2) 第1級アミンおよび/または第2級アミンとが反応してなる変性ポリフェニレンエーテル、および(B) 液晶ポリエステルからなり、成分(A)が75重量%を超える99.5重量%以下であり、成分(B)が25重量%未満0.5重量%以上である熱可塑性樹脂組成物。(2)

(A) (1) ポリフェニレンエーテルと(2) 第1級アミンおよび/または第2級アミンと、(3) アミノ基を有するおよび/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体以外のスチレン系単量体とが反応してなる変性ポリフェニレンエーテル、および(B) 液晶ポリエステルからなり、成分(A)が75重量%を超える99.5重量%以下であり、成分(B)が25重量%未満0.5重量%以上である熱可塑性樹脂組成物。

(3) 第1級アミンが炭素-炭素二重結合または三重結合を有することを特徴とする(1)記載の熱可塑性樹脂組成物。

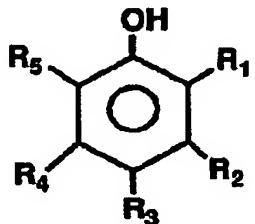
(4) 第2級アミンが炭素-炭素二重結合または三重結合を有することを特徴とする(1)記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) 第1級アミンおよび/または第2級アミンが、アミノ基を有するスチレン系単量体および/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体であることを特徴とする(1)または(2)記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0009】本発明における成分(A)の変性ポリフェニレンエーテルの原料となるポリフェニレンエーテルとは一般式化1

【0010】

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅はそれぞれ独立に水素、ハロゲン原子、炭素数1～6の炭化水素基および炭素数1～8の置換炭化水素基からなる群から選ばれたものであり、そのうち、少なくとも1個は水素原子であり、少なくとも1個は水素原子ではない。)で示されるフェノール化合物の少なくとも1種を酸化カップリング触媒を用い、酸素または酸素含有ガスで酸化重合させて得られる重合体である。

【0011】上記一般式におけるR₁、R₂、R₃、R₄およびR₅の具体例としては、それぞれ独立に水素、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素、メチル、エチル、n-またはiso-プロピル、pri-、sec-またはt-ブチル、クロロエチル、ヒドロキシエチル、フェニルエチル、ベンジル、ヒドロキシメチル、カルボキシエチル、メトキシカルボニルエチル、シアノエチル、フェニル、クロロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、アリル基などからなる群から選ばれたものが挙げられる。

【0012】上記一般式の具体例としては、o-またはm-クレゾール、2, 6-, 2, 5-、または3, 5-ジメチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 3, 5-または2, 3, 6-トリメチルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノール、チモール、2-メチル-6-アリルフェノールなどが挙げられる。これらの化合物の中で好ましいものとしては、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、3-メチル-6-t-ブチルフェノールおよび2, 6-ジエチルフェノールが挙げられる。特に2, 6-ジメチルフェノールが好ましい。本発明の樹脂組成物の成分(A)の変性ポリフェニレンエーテルの原料のポリフェニレンエーテルとして、2, 6-ジメチルフェノールまたは2, 6-ジフェニルフェノールの重合体並びに大量部の2, 6-ジメチルフェノールと小量部の3-メチル-6-t-ブチルフェノールまたは2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましい。特に2, 6-ジメチルフェノールの重合体が好ましい。

【0013】さらに、本発明の樹脂組成物の成分(A)の変性ポリフェニレンエーテルの原料のポリフェニレンエーテルとして、上記一般式化1以外のフェノール化合物、たとえばビスフェノール-A、テトラブロモビスフェノール-A、レゾルシン、ハイドロキノン、ノボラック樹脂のような多価ヒドロキシ芳香族化合物と上記一般式化1で示されるフェノール化合物との共重合体も使用できる。

【0014】フェノール化合物を酸化重合させる際に用

20 いられる酸化カップリング触媒は、特に限定されるものではなく、重合能を有するいかなる触媒でも使用し得る。たとえば、その代表的なものとしては、塩化第1銅を含む触媒や二価のマンガン塩類を含む触媒が挙げられる。

【0015】ポリフェニレンエーテルを得る酸化重合を、40℃より高い温度で行う場合(高温重合)と40℃以下で行う場合(低温重合)とでは、得られる重合体の物性等に違いがあることが知られている。本発明の樹脂組成物の成分(A)の原料ポリフェニレンエーテルの製法においては、高温重合または低温重合のどちらでも採用することができる。

【0016】本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(A)において、上記のポリフェニレンエーテルに反応させる単量体として、第1級アミンおよび/または第2級アミンが挙げられる。たとえば、ステアリルアミン等が挙げられる。さらに、第1級アミンとして、アミノ基を有するスチレン系単量体が挙げられる。また、第2級アミンとして、第2級アミンが結合したスチレン系単量体が挙げられる。

40 【0017】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(A)において、上記のポリフェニレンエーテルに反応させる単量体として、第1級アミンおよび/または第2級アミンに加えてさらに、アミノ基を有するおよび/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体以外のスチレン系単量体が挙げられる。ここで、第1級アミンまたは第2級アミンは、アミノ基または第2級アミンの窒素を含む基のほかに、ポリフェニレンエーテルと反応可能な基を有することが好ましい。ポリフェニレンエーテルと反応可能な基として、重合性の基が好ましい。重合性の基として、炭素-炭素二重結合または三重結合が挙

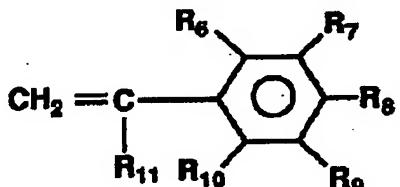
げられる。

【0018】このような第1級アミンとして、具体的にはアリルアミン、アリルアニリン、N-アクリロイルアミン、N-メタクリロイルアミン、N-フェニル-N-メタクリロイルアミン、アミノスチレン、アミノメチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でアミノ基を有するスチレン系単量体として、アミノスチレン、アミノメチルスチレンなどが挙げられる。いずれも各種異性体が含まれる。第2級アミンとして、ジアリルアミン、ビニルイミダゾールなどが挙げられる。これらアミンのなかでも、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルイミダゾールなどが好ましく用いられる。該第1級アミン、第2級アミンは単独または2種以上混合して用いることができる。これらの単量体は、1分子の形でポリフェニレンエーテルと結合していてもよく、また2分子以上の重合体の形でポリフェニレンエーテルとグラフト共重合していくてもよい。

【0019】次に、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(A)において、ポリフェニレンエーテルに反応させる単量体として、アミノ基を有するおよび/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体以外のスチレン系単量体が挙げられる。ここで、アミノ基を有するおよび/または第2級アミンが結合したスチレン系単量体以外のスチレン系単量体とは、一般式化2

【0020】

【化2】



(式中、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の炭化水素基および炭素数1～8の置換炭化水素基、炭素数1～6の炭化水素オキシ基および炭素数1～8の置換炭化水素オキシ基からなる群から選ばれたものである。R₁₁は水素原子または炭素数1～4の低級アルキル基である。)で示されるものが挙げられる。

【0021】上記の一般式中のR₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀の具体例としては、水素原子；塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ビニル、アリル、ベンジル、メチルベンジルなどの炭化水素基；クロロメチル、ブロモメチルなどの置換炭化水素基；メトキシ、エトキシ、フェノキシ、モノクロロメトキシなどの炭化水素オキシ基または置換炭化水素オキシ基などが挙げられる。また、R₁₁の具体例としては、水素原子、メチル、エチルなどの低級アルキル基などが挙げられる。

【0022】該スチレン系単量体の具体例としては、ス

チレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-ジビニルベンゼン、p-(クロロメトキシ)スチレン、α-メチルスチレン、o-メチル-α-メチルスチレン、m-メチル-α-メチルスチレン、p-メチル-α-メチルスチレン、p-メトキシ-α-メチルスチレンなどが挙げられる。これらは単独または2種以上混合して用いることができる。これらの中でもスチレンが好ましく用いられる。

【0023】本発明で使用される液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)において、変性ポリフェニレンエーテルを調製するために、これまで挙げた単量体または単量体の組合せのほかに、スチレン系単量体を用いるときには、必要に応じてスチレン系単量体と共重合し得る単量体を少量用いることもできる。

【0024】ここで、スチレン系単量体と共重合し得る単量体の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、酢酸ビニル、2-ビニルナフタリン、ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。また、これら単量体の誘導体も使用することができる。これらは単独または2種以上混合して用いることができる。

【0025】本発明の成分(A)における変性ポリフェニレンエーテルを製造する方法としては、ポリフェニレンエーテル、第1級アミンおよび/または第2級アミンなどを溶融混練または懸濁反応させて、変性ポリフェニレンエーテルを得る方法などが挙げられる。この際に、ラジカル開始剤を用いることができる。該ラジカル開始剤は特に限定されず、所望のものを適宜選択使用することができる。たとえば、2,2'-アゾビスイソブチロニトニルなどのアゾ系化合物を始めとして、特開平2-160856号公報に記載されているような各種ラジカル開始剤が挙げられる。

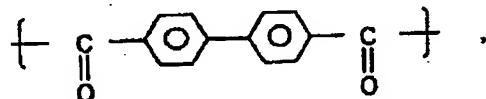
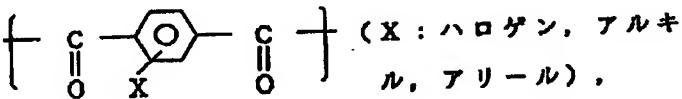
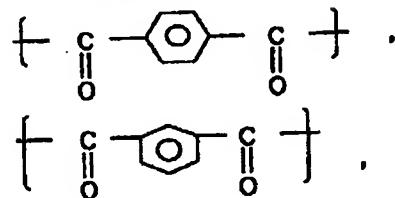
【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物における成分(A)の変性ポリフェニレンエーテルに、必要に応じて未変性のポリフェニレンエーテル、スチレングラフトポリフェニレンエーテル、ポリスチレンなどを添加することもできる。

【0027】本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(A)の変性ポリフェニレンエーテル、およびその原料ポリフェニレンエーテルの還元粘度 η_{sp}/c (0.5 g/dlのクロロホルム溶液について25℃で測定した値)は、0.30～0.65 d₁/gの範囲が好ましい。 η_{sp}/c が0.30 d₁/g未満では組成物の耐熱性が著しく低下し、また η_{sp}/c が0.65 d₁/gを越えると組成物の成形加工性が悪くなり好ましくない。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物の成分(B)の液晶ポリエステルはサーモトロピック液晶ポリマーと

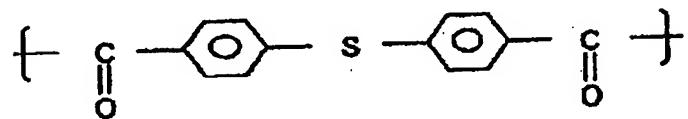
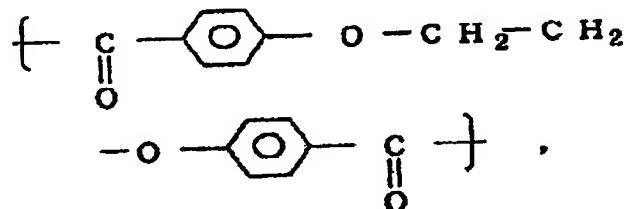
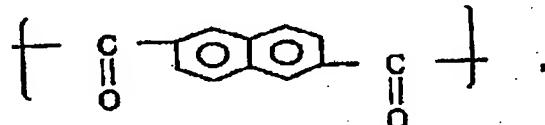
呼ばれるポリエステルである。具体的には、

- (1) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの
- (2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの
- (3) 芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの
- (4) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたものなどが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成す¹⁰



【0030】

【化4】



芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

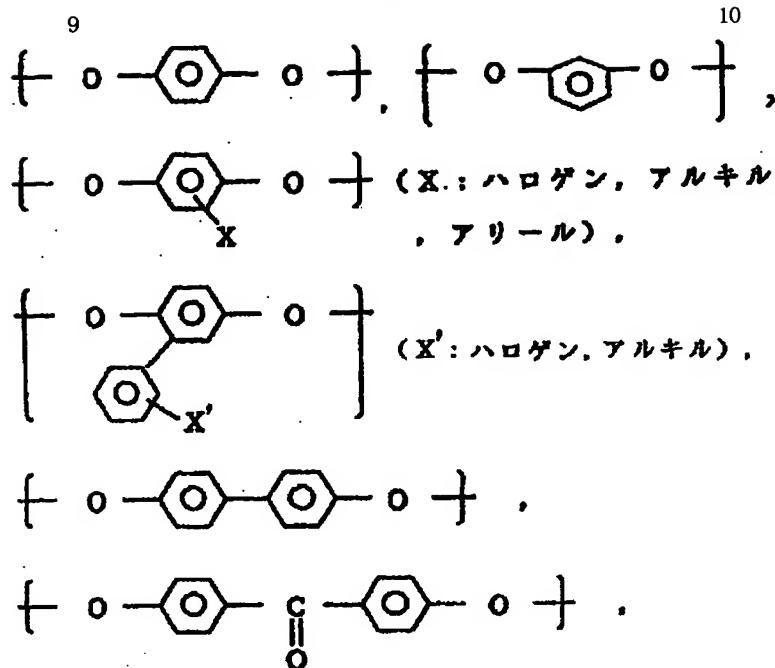
【0031】

*るものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体が使用されることもある。該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては下記のものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

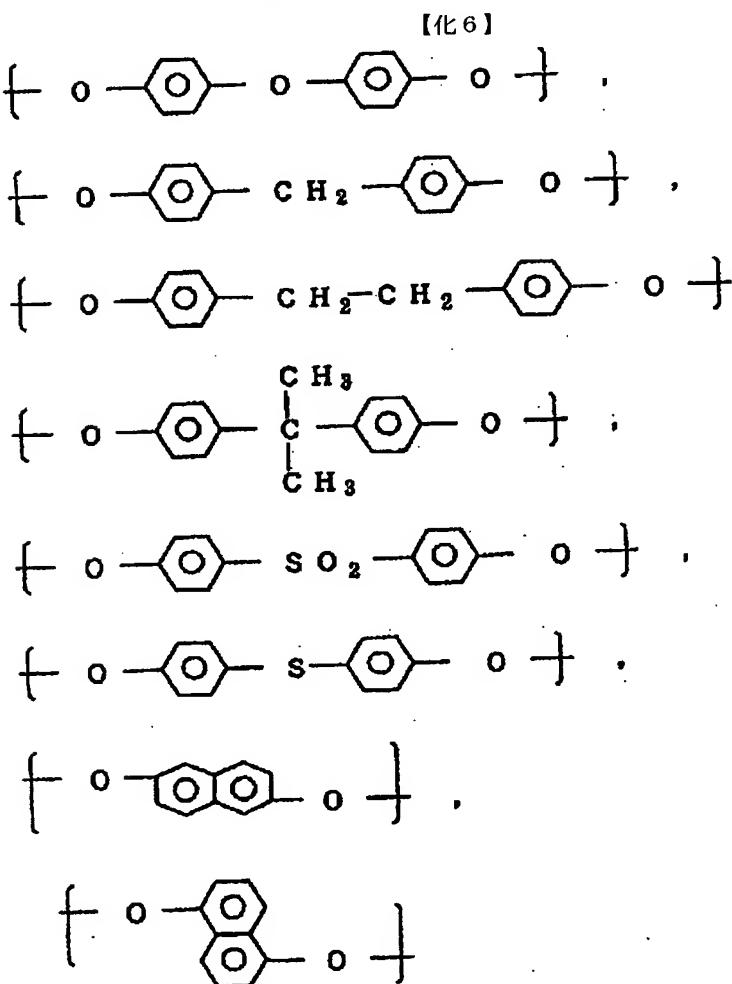
芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

【0029】

【化3】



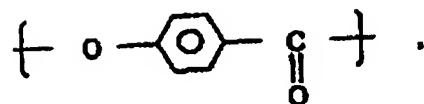
【0032】



芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

* 【0033】
* 【化7】

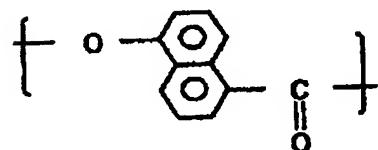
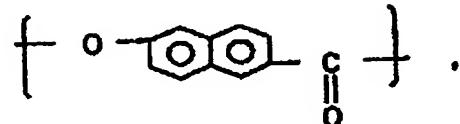
11



12



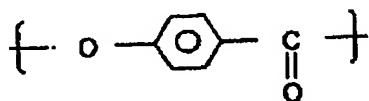
$$+ \text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ || \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} + \text{ (X': ハロゲン, アルキル).}$$



耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは

[0034]

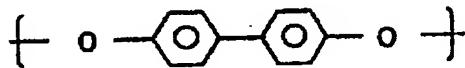
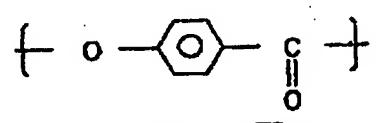
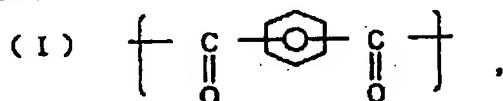
【化8】



なる繰り返し構造単位を含むものであり、具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記 (I) ~ (V) のものである。

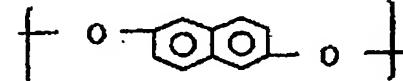
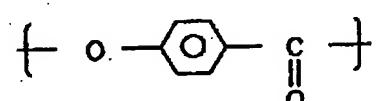
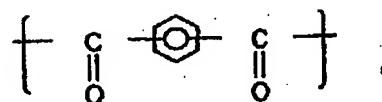
[0035]

【化9】

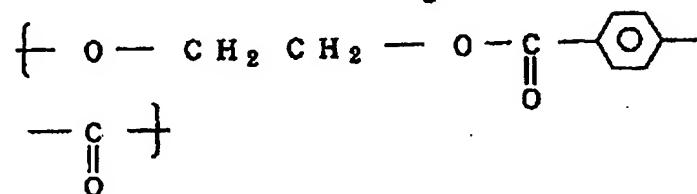


30

【0037】
【化11】



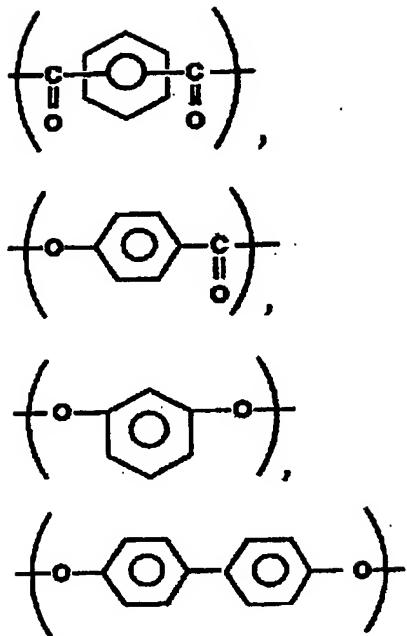
40 【0038】
【化12】



【0039】

【化13】

(v)



該液晶ポリエステル(I)、(II)、(III)、(IV)について、それぞれ、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報などに記載されている。

【0040】本発明における熱可塑性樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、周知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、非溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0041】たとえば、混練において、ポリフェニレンエーテルおよびそれと反応し得る第1級アミンおよび/または第2級アミン等を有機過酸化物などと共に混練機の第一投入口から投入し、第二投入口から液晶ポリエステルを投入して一回の混練で液晶ポリエステル樹脂組成物を得ることもできる。また、変性ポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルとをヘンシェルミキサーで混練したのち混練機で混練して該樹脂組成物を得ることもできる。混練された該樹脂組成物は、射出成形、押出成形、その他各種の成形法によって成形されるが、予め混練の過程を経ず、射出成形や押出成形時にドライブレンドして溶融加工操作中に混練して本発明の樹脂組成物と

し、直接成形加工品を得ることもできる。

【0042】本発明の成分(A)、成分(B)からなる熱可塑性樹脂組成物においては、成分(A)、成分(B)の組成比が特定の範囲内の値をとることによつて、目的とする熱可塑性樹脂組成物を得ることができ。本発明における成分(A)と成分(B)の比率は成分(A)が75重量%を超え99.5重量%以下であり、成分(B)が25重量%未満0.5重量%以上である。成分(A)が75重量%以下であると、コストダウンの効果が顕著ではなく、また99.5重量%を越えると成形性、薄肉成形性などが不良となり好ましくない。

【0043】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0044】本発明の熱可塑性樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。なお、ポリフェニレンエーテルをPPEと略記することがある。

【0046】(1) 物性測定方法

物性測定は、得られた組成物について、東芝機械(株)製IS150E-V型射出成形機を用いて、成形温度320℃、金型温度100℃で射出成形した成形品について行った。

【0047】ポリフェニレンエーテルの還元粘度(η_{SP}/c)：濃度0.5g/dlのクロロホルム溶液について25℃で測定した値である。

引張強度、荷重たわみ温度(TDUL)：ASTM4号引張ダンベル、TDUL測定用試験片(127mm長×12.7mm幅×6.4mm厚)をそれぞれ成形し、ASTM D638、ASTM D648に準じて引張強度、TDUL(荷重18.6kg)をそれぞれ測定した。

【0048】ウェルド部強度、非ウェルド部強度：本発明の組成物から図1に示す試験片を成形した。この試験片は厚み3mm、外寸64mm、内寸38mmであった。これから図1に示すウェルドラインを含む斜線部(64×13mm)を切り出し、スパン間距離40m、曲げ速度2mm/分で曲げ強度を測定した。また、

同一形状の試験片から非ウェルド部 ($6.4 \times 13 \text{ mm}$) を切り出し、同様にして曲げ強度を測定した。

【0049】成形収縮率、異方性比：射出成形品の流れ方向 (MD) と流れに垂直な方向 (TD) の寸法を測定し、金型原寸 ($6.4 \times 6.4 \times 2 \text{ mm}$) に対する比として求めた。また、成形収縮率の異方性比はMD方向の収縮率とTD方向の収縮率の比 (TD/MD) として求めた。

【0050】薄肉成形品の引張強度：組成物から肉厚 0.8 mm 、長さ 75 mm 、ネック部の幅 5 mm である引張りダンベル試験片を成形し引張強度を測定した。

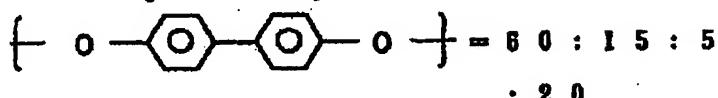
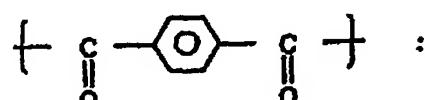
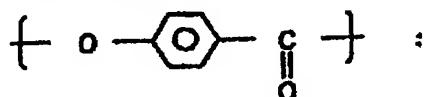
【0051】射出成形品および薄肉成形品の外観は以下の基準で評価した。ここで、観察した射出成形品は、引張強度、荷重たわみ温度、ウェルド部強度および非ウェルド部強度の測定に用いた試験片であるが、それぞれの評価結果に差がなかったので、表1ではまとめて射出成形品の欄に評価結果を記載した。また、観察した薄肉成形品は、薄肉成形品の引張強度の測定に用いた試験片である。

○：外観は美しく、色調変化などは認められない。

×：成形品表面に色調変化などが認められる。

【0052】(II) 使用した原料

(1) 成分 (A) の変性ポリフェニレンエーテル
 $\eta_{sp}/c = 0.40$ の日本ポリエーテル (株) 製ポリフェニレンエーテル (以下、R-1 と略記することがある。) 100重量部、ジアリルアミン4.1重量部を安定剤と共に配合し、ヘンシェルミキサーを用いて混合 *



: 20

【0055】(i i) p-アセトキシ安息香酸 8.1 kg (45モル) と6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 6.9 kg (30モル) とを樹型搅拌翼付きの重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で搅拌しながら昇温し、 300°C で30分間、 320°C で30分間、そしてさらに 8.0 torr の減圧下に 320°C で2時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を徐々に冷却し、 180°C で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを前記の (i) と同様

* 後、池貝鉄工 (株) 製二軸押出機 PCM-30型を使用してシリンダー温度 260°C 、スクリュー回転数 80 rpm で脱揮しながら混練、造粒し変性ポリフェニレンエーテルを得た。以下該変性ポリフェニレンエーテルを A-1 と略記することがある。

【0053】(2) 成分 (B) の液晶ポリエスチル

(i) p-アセトキシ安息香酸 10.8 kg (60モル)、テレフタル酸 2.49 kg (15モル)、イソフタル酸 0.83 kg (5モル) および $4,4'$ -ジアセ

トキシジフェニル 5.45 kg (20.2モル) を樹型搅拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で搅拌しながら昇温し 330°C で1時間重合させた。この間に副生する酢酸を除去しながら、強力な搅拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、 200°C で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン (株) 製のハンマーミルで粉碎し、 2.5 mm 以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に 280°C で3時間処理することによって、流動温度が 324°C の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエスチルを得た。以下該液晶ポリエスチルを B-1 と略記することがある。このポリマーは加圧下で 340°C 以上で光学異方性を示した。液晶ポリエスチル B-1 の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0054】

【化14】

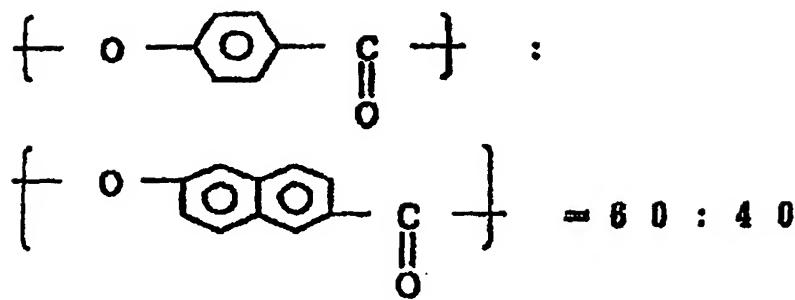
に粉碎したあと、ロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に 240°C で5時間処理することによって、流動温度が 260°C の粒子状の下記の繰り返し単位からなる全芳香族ポリエスチルを得た。以下該液晶ポリエスチルを B-2 と略記する。このポリマーは静置下で 320°C 以上で光学異方性を示した。液晶ポリエスチル B-2 の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

【0056】

【化15】

17

18



【0057】実施例1～2、比較例1～2

表1に示す組成で各成分を安定剤と共に配合し、池貝鉄工(株)製PCM-30型二軸押出機を用いてシリンダー温度320℃で混練し、諸物性を測定した。得られた結果を表1に示す。本発明の熱可塑性樹脂組成物は耐熱性、機械的性質、特にウェルド強度、薄肉物性などの諸物性、溶融加工性が優れ、成形品外観も良好であり、しかも安価なポリフェニレンエーテルを主成分としているので、液晶ポリエスチルと比較して安価な樹脂組成物であることがわかる。特に、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、実施例1に示すように、ポリフェニレンエーテルを9.5重量%も含む組成物においても、優れた外観を有する薄肉成形品が得られるという優れた効果を有する。

20

【0058】

【表1】

組成(重量%)		性									
		成分(A)	成分(B)	TDUL	引張強度	ウェルド強度(kg/cm ²)	引張率(%)	異方性	熱衝撃	成形温度	成形品性
(共性PPE)	(PPE)	(液性軟化)	(Rtg、℃)	(kg/cm ²)	(kg/cm ²)	(%)	(kg/mm ²)				
実施例1 A-1 9.5	0	B-1 5	188	700	570	320	0.88	0.98	670	0	0
比較例1 0	R-1 9.5	B-1 5	180	610	500	310	0.82	0.98	520	x	x
実施例2 A-1 8.5	0	B-2 15	176	660	420	330	0.74	0.79	1.07	1150	0
比較例2 0	R-1 8.5	B-2 15	167	820	410	260	0.84	1.12	1.33	1040	0

【0059】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形加工性、薄肉成形加工性が良好で、さらに耐熱性、機械的物性、特にウェルド強度、寸法安定性の優れた樹脂組成

物であり、このような特性を生かして射出成形や押出成形により大型成形品、薄肉成形品を始めとする各種成形品、シート、チューブ、フィルム、繊維、積層物、コード等に用いられるものである。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】ウェルド強度測定用の試験片の平面図。

【符号の説明】

1. ウェルドライン
2. ウェルドラインを含む切り出し部（斜線部）
3. ゲート

【図1】

